

Crosslinking Poly(ϵ -caprolactone) with benzoyl peroxide by thermal method for making radiotherapy masks

Ali Almasganj* and Seyyed abbas Mousavi

Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Postal Code 1458889694, Tehran, Iran

Abstract

Research subject: External radiotherapy is a major method of treating cancer. For just hitting the cancer cells by emitting rays, masks are used to stabilize the patient's body in the right position during the radiotherapy, so that the rays are not emitted to the healthy tissues of the patient's body. Due to the unique properties of these masks, suitable polymeric materials must be used to produce them, which has initially been investigated using a variety of thermoplastic polymers.

Research approach: In the following, polycaprolactone is proposed as the main material for making the mask. Due to its low tensile strength, this material alone is not suitable for the intended use. Therefore, the material was cured with different percentages of benzoyl peroxide (BPO) to increase tensile strength by crosslinking the polymer. The properties of the cured samples were investigated using the tests of gel content, shape memory, unidirectional tensile strength and, DSC diagrams.

Main results: With increasing BPO, the percentage of gel content and shape memory of the cured samples increased. All cured samples had a high percentage of shape recovery, the highest of which belonged to samples containing 2 and 3 wt. % of BPO. By examining the tensile strength test diagrams, it was observed that by increasing the amount of BPO from 0.5 to 2 wt. % in the cured samples, the tensile strength at the breaking point increased to 10 MPa. Shape recovery and tensile strength at the breaking point were 94% and 10 MPa for both cured polycaprolactone samples with 2 wt. % of BPO and the Orfit mask, which were very similar in this respect. Finally, a mixture of PCL with 2 wt. % of BPO is proposed to make a radiotherapy mask.

key words

Polycaprolactone
Benzoyl peroxide
Tensile strength
Shape recovery
Radiotherapy mask

*To whom correspondence should be addressed: alialmasganj@gmail.com

شبکه‌ای کردن پلی‌کاپرولاکتون با بنزوئیل‌پراکسید به روش حرارتی برای ساخت ماسک‌های پرتودرمانی

علی الماس گنج^{*}، سید عباس موسوی

تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، کد پستی ۱۴۵۸۸۸۹۶۹۴

چکیده

موضوع تحقیق: پرتودرمانی خارجی یکی از روش‌های اصلی درمان سرطان است. برای این‌که پرتوهای ساطع‌شده تنها به سلول‌های سرطانی تابیده شوند، از ماسک‌هایی جهت تثبیت بدن بیمار در موقعیت مناسب استفاده می‌شود تا در هنگام پرتودرمانی پرتوهای تابیده شده به بافت‌های سالم بدن بیمار نرسد. با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد این ماسک‌ها، برای تولید آن‌ها باید از مواد مناسب پلیمری استفاده شود که در ابتدا استفاده از انواع پلیمرهای گرمانرم مورد بررسی قرار گرفته‌است.

روش تحقیق: در ادامه پلی‌کاپرولاکتون به‌عنوان ماده اصلی مورد استفاده برای ساخت ماسک پیشنهاد شده است. این ماده به علت استحکام کششی پایین، به تنهایی برای کاربرد مورد نظر مناسب نیست، به همین علت ماده مورد نظر با درصدهای مختلف از ماده بنزوئیل‌پراکسید (BPO) پخت شد تا در اثر ایجاد اتصالات عرضی در پلیمر مورد نظر، استحکام کششی آن افزایش یابد. خواص نمونه‌های پخت‌شده با کمک آزمون‌های تعیین درصد ژل‌شدگی، حافظه‌شکلی، استحکام کششی تک‌جهته و نمودارهای DSC مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج اصلی: با افزایش ماده BPO، درصد ژل و حافظه‌شکلی نمونه‌های پخت‌شده افزایش یافت. تمامی نمونه‌های پخت‌شده درصد بازگشت شکلی بالایی داشتند که بالاترین آن‌ها متعلق به نمونه‌های حاوی ۲ و ۳ درصد وزنی از BPO بود. با بررسی نمودارهای آزمون استحکام کششی، مشاهده شد که با افزایش مقدار BPO از ۰/۵ تا ۲ درصد وزنی در نمونه‌های پخت‌شده، استحکام کششی در نقطه شکست تا ۱۰ مگاپاسکال افزایش یافت. نمونه پخت‌شده پلی‌کاپرولاکتون با ۲ درصد وزنی از BPO و نمونه ماسک ارفیت هر دو دارای بازگشت شکلی ۹۴٪ و استحکام کششی در نقطه شکست ۱۰ مگاپاسکال بودند که از این لحاظ شباهت بالایی به یکدیگر داشتند. در نهایت آمیزه پلی‌کاپرولاکتون با ۲ درصد وزنی از BPO برای ساخت ماسک پرتودرمانی پیشنهاد شده است.

فصلنامه علمی - پژوهشی بین‌رشته‌ای
سال ششم، شماره ۲، نسخه ۱
تابستان ۱۴۰۱، صفحه ۶۸-۵۵

کلمات کلیدی

پلی‌کاپرولاکتون
بنزوئیل‌پراکسید
استحکام کششی
بازگشت شکلی
ماسک پرتودرمانی

*مسئول مکاتبات:

alialmasganj@gmail.com

مقدمه

امروزه روش‌های مختلفی برای درمان انواع سرطان وجود دارد که از اصلی‌ترین آن‌ها می‌توان به روش جراحی، شیمی‌درمانی، هورمون‌درمانی، ایمنی‌درمانی و پرتودرمانی اشاره کرد. در روش پرتودرمانی از پرتوهای نافذ مانند پرتوهای ایکس، آلفا، بتا و گاما که از دستگاه یا داروهای حاوی مواد نشان‌دار شده ساطع می‌شوند، برای از بین بردن یا کوچک کردن بافت‌های سرطانی استفاده می‌شود [۱].

در روش پرتودرمانی، اطمینان از این‌که پرتوهای تابیده شده به طور صحیح به سلول‌های سرطانی تابیده شود (دز جذبی توسط آن‌ها به مقدار لازم صورت گیرد) و بافت‌های سالم دچار آسیب نشود، از اهمیت زیادی برخوردار است [۲]. به همین منظور در روش پرتودرمانی خارجی که روش متداولی برای پرتودرمانی است، از ماسک‌هایی جهت تثبیت بدن

صورت گیرد و پس از ۱۰ دقیقه ماسک سفت و غیر قابل انعطاف می‌شود. با توجه به فرایند قالب‌گیری ماسک، باید وزن ماسک کم باشد و نقطه ذوب پایینی نیز داشته باشد تا نیازی به دمای بالا برای حمام آب گرم نباشد و به راحتی هنگام خروج از آب گرم قابل شکل‌دهی باشد و حین قالب‌گیری، صورت بیمار دچار سوختگی نشود. همچنین از مهم‌ترین ویژگی‌های یک ماسک پرتودرمانی، نرم بودن سطح ماسک (سطح در تماس با پوست بیمار) و انعطاف‌پذیری بالای آن پس از قرار گرفتن در آب گرم برای انجام درست فرایند قالب‌گیری است. از شناخته شده‌ترین ماسک‌های مورد استفاده در کشور، ماسک شرکت بلژیکی ارفیت است. تاکنون تحقیقات کاملی بر جنس ماسک‌های پرتودرمانی و تولید آن‌ها صورت نگرفته است و تنها در منابع و مقالات به ویژگی گرم‌انرم بودن این ماسک‌ها اشاره شده است. در حال حاضر، با توجه به گسترش



شکل ۱ ماسک پرتودرمانی قبل از قالب‌گیری بر روی صورت بیمار (ماسک مخصوص صورت)
Figure 1 Radiotherapy mask before molding on the patients face (face mask)

بیمار در موقعیت مناسب استفاده می‌شود تا حین پرتودرمانی، قسمتی از بدن بیمار که قرار است در معرض پرتودرمانی قرار گیرد، به طور صحیح تثبیت شود و از حرکت سر یا حرکت بیمار جلوگیری شود تا در هنگام پرتودرمانی آسیبی به بافت‌های سالم بدن بیمار نرسد. ماسک‌های پرتودرمانی اغلب برای تثبیت سر و گردن و قفسه سینه بیمار به کار می‌روند. در شکل ۱ نمونه‌ای از ماسک پرتودرمانی که برای تثبیت سر و صورت بیمار به کار می‌رود (قبل از قالب‌گیری بر روی صورت بیمار) نشان داده شده است.

نحوه قالب‌گیری ماسک روی بدن بیمار به این صورت است که ابتدا ماسک به مدت ۳ دقیقه درون حمام آبی با دمای نزدیک به ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار می‌گیرد و حالتی نرم و انعطاف‌پذیر به خود می‌گیرد و سپس توسط حوله خشک می‌شود و بعد روی بدن بیمار قرار گرفته و ماسک تا چند برابر سطح اولیه خود کشیده می‌شود تا به درستی قالب‌گیری

استفاده از برخی از مواد پلیمری در کاربردهای پزشکی و داشتن قیمت مناسب و در دسترس بودن این مواد، یکی از گزینه‌های مناسب برای تولید ماسک پرتودرمانی استفاده از مواد پلیمری گرم‌انرم است. در خصوص شکل‌دهی مواد گرم‌انرم نیز، راه‌های مختلفی برای گرمایش این مواد و آماده‌سازی آن‌ها برای شکل‌دهی وجود دارد. استفاده از آب گرم (حمام آب گرم) راه پیشنهادی مناسبی برای گرم کردن مواد گرم‌انرم به جهت تنظیم دمایی و راحتی استفاده از آن است. برای استفاده از این راه، لازم است که ماده‌ای که قرار است در حمام آب گرم قرار گیرد، در آب انحلال‌ناپذیر باشد. برای ساخت این ماسک منابع محدودی در دسترس است که از این میان می‌توان به دو ثبت اختراع خارجی اشاره کرد. در ثبت اختراع اول، ماده پیشنهاد شده برای ساخت ماسک، استفاده از ترکیب کوپلیمر استایرن-آکریلونیتریل (۲۰ تا ۴۰ درصد وزنی) و پلی‌کاپرولاکتون (۸۰ تا ۶۰ درصد وزنی) به همراه عامل اتصال عرضی تری‌الیل‌ایزوسیانورات و پرکننده تالک است [۳]. در

به ذوب آن (۶۰ درجه سانتی‌گراد)، مشاهده می‌شود که این پلیمر در اثر کشش به راحتی کشیده شده ولی با شروع کشش و حتی با اعمال نیروی کم به آن (اعمال تنش پایین به آن)، به آسانی دچار پارگی می‌شود. این ویژگی یعنی استحکام کششی پایین PCL باعث می‌شود که این پلیمر به صورت فعلی برای تولید ماسک پر تودرمانی مناسب نباشد. روش‌های مختلفی برای رفع این مشکل پیشنهاد شده است. یکی از راه‌های پیشنهاد شده استفاده از ترکیب PCL با پلیمری دیگر و ایجاد کوپلیمر برای بهبود خواص مکانیکی PCL است. در همین راستا، بر اساس مطالعه انجام شده توسط Hongli Li و همکاران [۱۷]، برای بهبود خواص PCL، سنتز کوپلیمر پلی(لاکتید-کاپرولاکتون) پیشنهاد شده است.

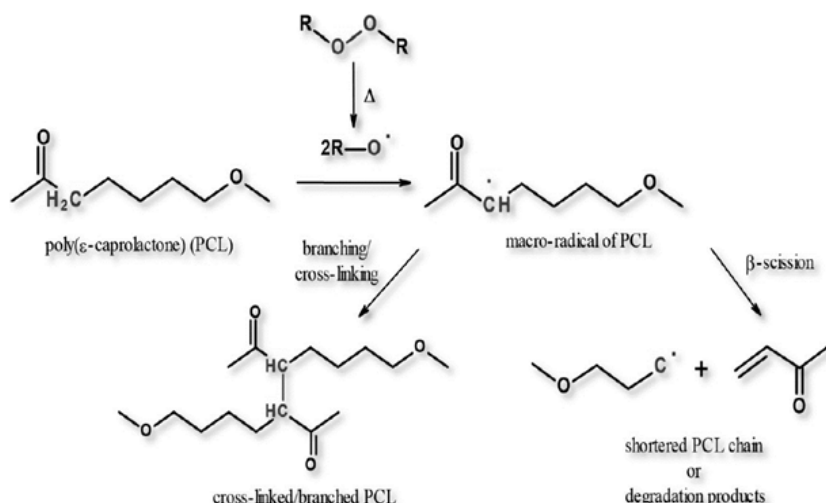
راه دیگر، استفاده از الیاف و ایجاد کامپوزیت بر پایه PCL است. استفاده از الیاف می‌تواند خواص مکانیکی از جمله استحکام کششی را افزایش دهد [۱۸]. در آخر، راه پیشنهاد شده در پژوهش حاضر، ایجاد اتصالات عرضی در PCL یا شاخه‌ای کردن آن و افزایش استحکام کششی از این روش است. در همین راستا، در مطالعه صورت گرفته توسط Han و همکارانش، از تری‌الیل‌ایزوسیانورات به عنوان عامل اتصال عرضی در PCL استفاده شده است. در این روش، تری‌الیل‌ایزوسیانورات و PCL با نسبت‌های وزنی مختلف توسط همزن داخلی با دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد و با سرعت ۵۰ دور بر دقیقه و به مدت سه دقیقه با هم مخلوط می‌شوند. سپس مخلوط به دست آمده در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۳ دقیقه تحت پرس داغ قرار می‌گیرد و به آن فرصت داده می‌شود تا در دمای محیط سرد شود. سپس برای ایجاد اتصالات عرضی در PCL، جامد به دست آمده تحت مقدارهای مختلف از پرتو گاما (۱۰ kGy/h) قرار می‌گیرد [۱۹]. روش دیگر، استفاده از ترکیبات پراکسیدی به عنوان عامل اتصال عرضی در PCL است. Narkis و Wallerstein [۲۰] گزارش داده‌اند که توانسته‌اند با استفاده از ترکیبات پراکسیدی اتصالات عرضی در PCL ایجاد کنند. مزیت این روش نسبت به روش قبلی آن است که اتصالات عرضی در پلیمر بدون نیاز به تاباندن پرتو ایجاد می‌شوند، بدین صورت که فعال‌سازی و ایجاد اتصالات عرضی در پلیمر، توسط گرمادهی به سامانه انجام می‌گیرد. نحوه عملکرد انواع پراکسید برای ایجاد اتصالات عرضی در پلیمر PCL به صورت شکل ۲ است. بر این اساس در اثر گرما، پراکسید به شکل رادیکالی درمی‌آید و به پلیمر کاپرولاکتون حمله می‌کند. در اثر این حمله در مرحله اول، درشت‌مولکول رادیکالی PCL ایجاد می‌شود. در مرحله دوم، بسته به شرایط (زمان و دمای پخت) و درصد وزنی ماده ایجادکننده اتصالات عرضی (ماده

ثابت اختراع دوم، برای ساخت ماسک از درصدهای مختلف ترکیب پلی‌یورتان و پلی‌کاپرولاکتون و عامل اتصال عرضی استفاده شده است [۴]. با توجه این که در هر دو ثابت اختراع از پلی‌کاپرولاکتون برای ساخت ماسک استفاده شده است، نمونه‌ای از یک ماسک آماده پرتودرمانی شرکت بلژیکی ارفیت نیز مورد بررسی قرار گرفت و از آن طیف HNMR گرفته شد و با نتایج بدست آمده از این طیف، مشخص شد که این ماسک از پلی‌کاپرولاکتون تشکیل شده است.

پلی‌کاپرولاکتون (PCL) از مهم‌ترین پلیمرهای قابل تجزیه به حساب می‌آید و در دسته پلی استرهای سنتزی قرار می‌گیرد [۵]. این پلیمر، پلی‌استر آلیفاتیک اشباع شده با واحدهای تکراری هگزانوات است و در دسته مواد نیمه‌بلورین طبقه‌بندی می‌شود. درجه تبلور این پلیمر بستگی به متوسط وزن مولکولی آن دارد. در وزن‌های مولکولی بالا، با افزایش وزن مولکولی، به دلیل درهم‌پیچیدن زنجیره‌ها به یکدیگر، درصد تبلور کاهش می‌یابد [۶].

استفاده از PCL زمانی مورد توجه قرار گرفت که مشخص شد انواع مختلف آن می‌تواند به طور کامل توسط آنزیم‌های باکتریایی و قارچی تجزیه شود. شواهد زیادی نیز از حساس بودن PCL به تخریب آنزیمی توسط آنزیم‌های لیپاز وجود دارد [۷]. به دلیل شکل‌دهی آسان و خواص مکانیکی PCL، استفاده از این پلیمر در کاربردهای مختلف گسترش یافته است. برای مثال، در کاربردهای پزشکی از آن به عنوان بخیه قابل جذب، سامانه دارورسانی [۸، ۹] و تجهیزات مهندسی بافت استفاده می‌شود [۱۰-۱۲]. PCL دارای دمای انتقال شیشه‌ای بسیار پایینی است (۶۰ °C-) و در دمای محیط خواص کشسانی از خود نشان می‌دهد. علاوه بر این، دمای ذوب پایین این پلیمر (حدود ۶۰ درجه سانتی‌گراد)، شکل‌دهی و کار با PCL را راحت‌تر می‌کند. PCL حلالیت بالایی در طیف وسیعی از حلال‌های غیرقطبی دارد. از این پلیمر برای ترکیب با انواع مختلفی از پلیمرهای دیگر در جهت رسیدن به خواص مورد نظر استفاده می‌شود [۱۳-۱۶].

با توجه به مطالب ذکر شده، یکی از موادی که می‌تواند برای ساخت ماسک مورد نظر پیشنهاد شود، پلی‌کاپرولاکتون است. از ویژگی‌های مهم ماسک‌های پرتودرمانی، انعطاف‌پذیری بالای آن‌ها در هنگام قالب‌گیری صورت بیمار است. هنگامی که ماسک در آب گرم (۶۰ درجه سانتی‌گراد) یعنی در دمایی نزدیک به دمای ذوب آن قرار می‌گیرد، باید به راحتی کشیده شود تا سطح آن افزایش یابد و همچنین هنگام کشش، پارگی در ماسک رخ ندهد. با توجه به مطالعات صورت گرفته و با انجام آزمون ساده کشش بر PCL در دمای نزدیک



شکل ۲ سازوکار واکنش واحد تکراری PCL در حضور ماده پراکسید آلی [۲۱]
Figure 2 PCL repeating unit reaction mechanism in the presence of an organic peroxide [21]

از ۴۰ میلی‌لیتر حلال کلروفرم و بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری استفاده شد. همچنین برای همزدن مخلوط مورد نظر از آهن‌ربای آزمایشگاهی و دستگاه همزن مغناطیسی استفاده شد. پس از اختلاط، برای تبخیر کلروفرم، ابتدا محلول مورد نظر به ظرفی از جنس تفلون با قطر ۲۰ سانتی‌متر که در زیر هود قرار داشت انتقال داده شد تا فرایند تبخیر حلال آن سریع‌تر صورت گیرد.

پخت مخلوط PCL و BPO برای ایجاد اتصالات عرضی

در مرحله پخت، اتصالات عرضی در PCL ایجاد می‌شود. پس از تبخیر حلال در دمای محیط، جامد به‌دست‌آمده دارای حباب‌های ریز است که در هنگام پخت بدون اعمال فشار نیز تعداد این حباب‌ها افزایش خواهد یافت. وجود حباب در جامد مورد نظر باعث ایجاد مشکل در انجام آزمون‌های مورد نیاز بعدی از جمله آزمون کشش می‌شود. به‌همین منظور برای پخت مخلوط جامد از دستگاه پرس گرم استفاده شده است. نمونه‌های مختلف مخلوط جامد که شامل PCL و نسبت معینی از BPO بود، به اندازه‌های کوچک بریده شدند و هر کدام همانند شکل ۳ در قالب قرار گرفتند. پس از قرار گرفتن نمونه‌های بریده‌شده در قالب‌های مورد نظر، قالب مورد نظر آماده قرار گرفتن در دستگاه پرس گرم و انجام عمل پخت شد.

چگونگی فرایند پخت (دما و زمان پخت)

در روش حاضر، زمان و دمای پخت دو عاملی هستند که تأثیر زیادی بر میزان ایجاد اتصالات عرضی در PCL دارند. در این پژوهش، قالب‌های آماده پخت که شامل نمونه‌های مورد نظر با درصدهای وزنی مختلف از BPO بود (۵/۰، ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی) به‌طور جداگانه وارد دستگاه پرس گرم شدند و عمل پخت آن‌ها انجام شد. برای شروع مراحل پخت، دمای نهایی دستگاه

پراکسید) در PCL، دو حالت می‌تواند برای درشت‌مولکول رادیکالی رخ دهد. حالت اول، ایجاد اتصالات عرضی یا شبکه‌ای شدن PCL است. حالت دیگر که ممکن است رخ دهد و نامطلوب است، کوتاه و بریده‌شدن زنجیره‌های پلی‌کاپرولاکتونی یا تخریب این زنجیره‌ها است [۲۱].

با توجه به اینکه در روش گفته‌شده برای ایجاد اتصالات عرضی نیازی به تاباندن پرتو نیست و اتصالات به روش حرارتی ایجاد می‌شود، در تحقیق پیش‌رو نیز استفاده از مخلوط پلی‌کاپرولاکتون و ماده بنزوئیل پراکسید (BPO) به‌عنوان ماده‌ای پراکسیدی برای ساخت نمونه‌های ماسک پرتودرمانی با روش حرارتی پیشنهاد شده است. نکته‌ای که باید توسط آزمون‌ها مورد بررسی قرار گیرد، انتخاب درصد وزنی مناسب از BPO برای پخت PCL است تا خواص مورد نظر از جمله خواص کشسانی مناسب حاصل شود.

بخش تجربی

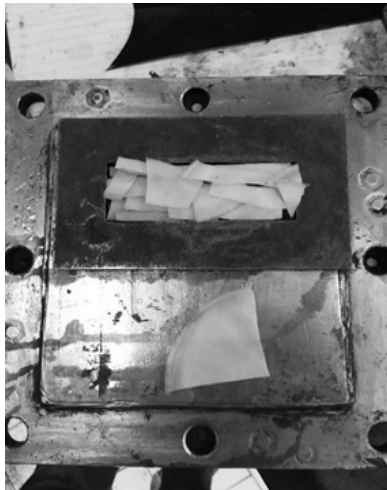
مواد

PCL ($MW = 80,000 \text{ gr.mol}^{-1}$) با خلوص بالا (بالای ۹۹٪) از شرکت چینی ایسان (Esun) و BPO با خلوص ۷۵ درصد از شرکت مرک تهیه شد. برای اختلاط دو ماده جامد PCL و BPO نیز از حلال کلروفرم با خلوص بالا (بالای ۹۹٪) استفاده شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

آماده‌سازی نمونه‌ها با استفاده از BPO با درصدهای وزنی مختلف

برای ایجاد اتصالات عرضی در PCL، نسبت‌های وزنی مختلفی از دو ماده جامد PCL و BPO با هم در کلروفرم حل شدند که مقدار BPO در محدوده ۰ تا ۳ درصد وزنی قرار داشت. برای اختلاط ۱۰ گرم از PCL و BPO،



شکل ۳ قرار دادن نمونه های جامد در قالب (نمونه‌های جامد دارای درصد های مختلف از PCL و BPO هستند)
Figure 3 Placement of solid samples in th mold (solid samples have different ratios of PCL and BPO)

نمونه‌های مورد نظر همگی زمان پخت و دمای پخت یکسانی دارند ولی تفاوت آن‌ها در درصد وزنی اختلاط می‌شوند. نمونه اول حاوی ۰/۵ درصد وزنی و نمونه‌های بعدی حاوی ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی از BPO هستند. با توجه به استفاده از ماسک‌های تولیدی شرکت ارفیت در داخل کشور، خواص نمونه شرکت ارفیت نیز به‌تنهایی مورد بررسی قرار گرفت.

آزمون تعیین درصد ژل

برای به‌دست‌آوردن میزان ایجاد اتصالات عرضی در نمونه‌ها از این آزمون استفاده شده است. به این صورت که ابتدا وزن نمونه مورد نظر اندازه‌گیری می‌شود و بعد نمونه در حلال خود مثل کلروفرم حل می‌شود و از رابطه ۱ درصد ژل به‌دست می‌آید:

$$\text{Gel fraction (\%)} = w_g/w_0 \times 100 \% \quad (1)$$

که در آن w_0 وزن نمونه خشک اولیه قبل از حل شدن در حلال خود است و w_g وزن نمونه خشک باقی‌مانده

پرس گرم بر روی دمای ۱۵۰ درجه تنظیم شد. پس از رسیدن دمای فک‌های دستگاه به ۸۰ درجه سانتی‌گراد، قالب حاوی نمونه مورد نظر در دستگاه پرس گرم قرار گرفت. پس از گذشت ۱۵ دقیقه و زمانی که دمای فک‌های دستگاه ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد بود، عمل حباب‌زدایی از نمونه انجام گرفت. در آخر نیز زمانی که دمای فک‌ها به ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد رسید، زمان پخت محاسبه شد و حدود ۱۰ دقیقه، قالب و نمونه داخل قالب در این دما و تحت فشار ۱۵ بار قرار گرفتند تا عمل پخت انجام و در PCL اتصالات عرضی مورد نظر ایجاد شود. این کار برای تمامی نمونه‌ها که شامل PCL و درصدهای وزنی مختلف از BPO بودند، تکرار شد. پس از آن، قالب از دستگاه خارج و به آن فرصت داده شد تا کاملاً خنک شود. سپس نمونه پخت‌شده از قالب جداسازی شد. در شکل ۴ نمونه پخت‌شده در قالبی به طول ۹۰ و عرض ۳۰ و ضخامت تقریبی ۱/۵ میلی‌متر قابل مشاهده است.

آزمون‌ها

برای به‌دست‌آوردن خواص نمونه‌های پخت شده باید آزمون‌های مختلفی بر این نمونه‌ها صورت گیرد.



شکل ۴ نمونه پخت شده در دستگاه پرس گرم، پس از جداسازی از قالب
Figure 4 A sample cured in a hot press machine, after separation from the mold

پس از استخراج با حلال است [۲۱].

برای به‌دست‌آوردن درصد ژل از دستگاه سوکسوله استفاده شد. حداقل زمانی که برای استخراج متداول توسط سوکسوله ذکر شده، ۸ ساعت است [۲۲]. در دستگاه سوکسوله، همان حلالی که از داخل نمونه عبور کرده دوباره بازیابی می‌شود و در چرخه قرار می‌گیرد که باعث کاهش میزان مصرف حلال می‌شود. هدف، به‌دست‌آوردن درصد ژل و میزان ایجاد اتصالات در نمونه‌های مورد نظر است. پس از قرارگیری نمونه‌ها در حلال خود، درصدی از نمونه که در آن اتصالات عرضی ایجاد نشده است در حلال حل می‌شود و قسمتی از نمونه که دارای اتصالات عرضی کامل است به‌صورت ژل در حلال باقی می‌ماند. به‌همین منظور، نمونه‌های PCL (حاوی درصد‌های مختلف از BPO) که پخت شده بودند، در کاغذهای صافی قرار گرفتند و وزن اولیه آن‌ها یادداشت شد. بعد نمونه‌ها در محفظه دستگاه سوکسوله قرار گرفته و از کلروفورم به‌عنوان حلال استفاده شد. نمونه‌ها به‌مدت ۷۲ ساعت شستشو شدند و این چرخه چندین مرتبه تکرار شد. پس از آن، کاغذهای صافی به همراه نمونه‌های داخل آن‌ها از سوکسوله خارج شدند و ۱ روز در آن با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند تا به‌طور کامل خشک شوند و پس از اطمینان از خشک‌بودن آن‌ها، وزن نهایی آن‌ها اندازه‌گیری شد و درصد ژل از رابطه ۱ برای نمونه‌ها به‌دست آمد.

آزمون حافظه‌شکلی

برای انجام آزمون حافظه‌شکلی، نمونه‌های پخت‌شده با درصد‌های وزنی مختلف از BPO، در ابعاد ۱۵ در ۵ میلی‌متر بریده شدند که ضخامت هرکدام نیز حدود ۱/۵ میلی‌متر بود. نمونه‌های بریده شده در ابعاد مورد نظر در آب ۶۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۳۰ ثانیه قرار گرفتند. پس از ۳۰ ثانیه، نمونه‌ها از آب گرم خارج شدند و در حالی که حالت انعطاف‌پذیر داشتند، با سرعت ۴۵ mm/min تا طول ۶۰ میلی‌متر (۴ برابر طول اولیه نمونه‌ها) کشیده شدند. سپس نمونه‌ها تحت تنش در دمای محیط خنک شدند. سپس تنش از روی نمونه‌ها برداشته شد و میزان کرنش باقی‌مانده پس از خنک‌شدن نمونه‌ها، یادداشت شد. در مرحله بعدی، نمونه‌ها دوباره در آب ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ دقیقه قرار گرفتند. شاخص‌های تثبیت شکلی (Shape fixity) و بازگشت شکلی (Shape recovery) برای نمونه‌ها از معادله‌های ۲ و ۳ محاسبه شد:

$$R_f = \frac{\epsilon_u}{\epsilon_m} \times 100 \quad (2)$$

$$R_r = \frac{\epsilon_m - \epsilon_p}{\epsilon_m} \times 100 \quad (3)$$

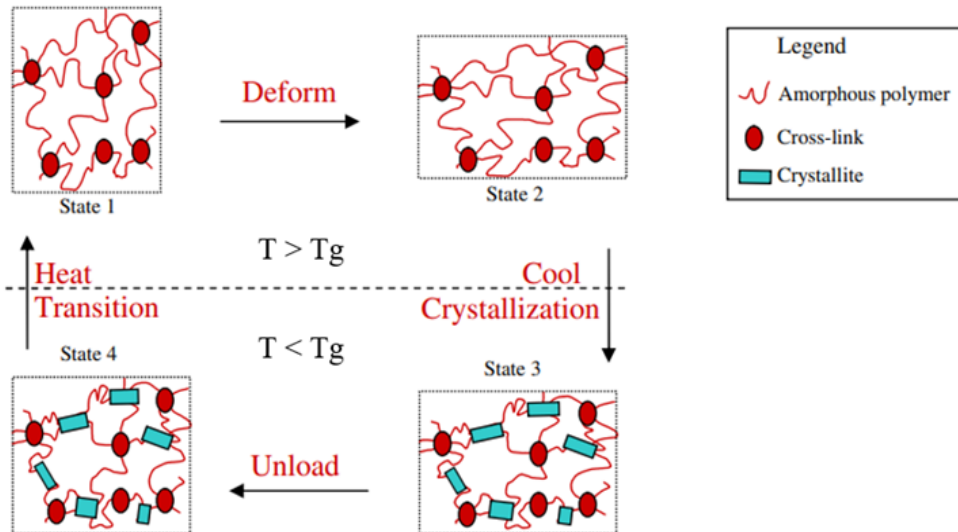
در این معادلات، ϵ_m بیشترین طول نمونه پس از کشیده‌شدن (بیشترین مقدار کرنش)، ϵ_u کرنش باقی‌مانده پس از خنک شدن نمونه و تثبیت ساختار موقتی در نمونه و ϵ_p مقدار کرنش بازیابی شده پس از گرمایش مجدد است [۲۳].

همان‌گونه که در شکل ۵ قابل مشاهده است، به‌طور کلی، پلیمرهای دارای حافظه‌شکلی دارای دو بخش سخت (اتصالات عرضی که با دایره‌های توپر نشان داده شده است) و نرم (پلیمر در حالت بی‌نظم که با خطوط موجی شکل نشان داده شده است) هستند. بخش سخت دارای دمای انتقال بیشتر (دمای انتقال شیشه‌ای یا دمای ذوب) است و حالتی پایدار دارد، اما بخش نرم دارای دمای انتقال کمتر است و می‌تواند در اثر اعمال محرک دما دچار تغییر شود. بخش سخت مسئول نگهداشتن شکل اصلی است یعنی تغییرشکل این فاز نیروی محرکه‌ای برای بازیابی شکل است. بخش نرم مسئول تثبیت شکل موقت است. هنگامی که پلیمر تا دمایی بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای گرم می‌شود، می‌تواند در اثر بارگذاری دچار تغییر شکل شود که در حالت ۲ (State ۲) در شکل ۵ قابل مشاهده است. اگر پلیمر در این حالت سرد شود، طبق حالت ۳ (State ۳) تبلور رخ داده و شکل ثانویه به‌دلیل ایجاد ریزبلورها (Crystallites) در ساختار پلیمر تثبیت می‌شود. در این حالت بخش نرم تمایل دارد به شکل اصلی خود برگردد، اما ریزبلورها تمایل دارند در حالت تغییرشکل یافته باقی بمانند. از آنجایی که بخش بلورین بسیار سفت‌تر است، بنابراین پس از باربرداری، پلیمر می‌تواند با مقدار کمی بازیابی شکلی طبق حالت ۴ (State ۴) در حالت تغییرشکل یافته خود باقی بماند. هنگامی که پلیمر تا دمایی بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای گرم شود، ریزبلورهای تشکیل‌شده ذوب شده و پلیمر به حالت ۱ (State ۱) برمی‌گردد [۲۴-۲۷].

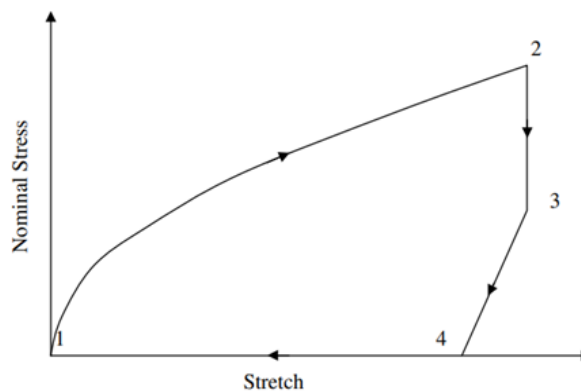
در شکل ۶، منحنی تنش در مقابل کرنش برای پلیمر دارای حافظه‌شکلی طبق مراحل گفته‌شده در شکل ۵ قابل مشاهده است [۲۵].

آزمون استحکام کششی تک‌جهته

هدف از انجام آزمون استحکام کششی تک‌جهته، بررسی نمونه‌ها و اطمینان از این موضوع است که با پخت نمونه‌ها و ایجاد اتصالات عرضی در PCL، مشکل پاره‌شدن ماسک در هنگام کشیده‌شدن برطرف شده است و برای حل این مشکل به چه میزان از ایجاد اتصالات عرضی در PCL نیاز است تا این ماده بتواند برای تولید ماسک پرتودرمانی با خواص مناسب به‌کار برود. در ابتدا آزمایش ساده‌ای بر روی ماسک پرتودرمانی ارفیت انجام گرفت. ماسک به مدت ۳ دقیقه در آب گرمی با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و سپس توسط حوله خشک شد. دمای اتاق نزدیک به



شکل ۵ طرح‌واره اثر حافظه‌شکلی در پلیمرها [۲۵]
Figure 5 Schematic illustration of the shape memory effect in polymers [25]



شکل ۶ منحنی تنش در مقابل کرنش برای پلیمر دارای حافظه‌شکلی [۲۵]
Figure 6 Typical stress versus strain curve for a shape memory polymer [25]

که نمونه مورد نظر از قسمتی از ماسک که مشبک نباشد، جدا شد. با توجه به این‌که از آزمایش قبل مشاهده شد که سطح ماسک پرتودرمانی در هنگام کشش و قالب‌گیری بر روی صورت، دمایی نزدیک به ۳۵ درجه سانتی‌گراد دارد، برای اندازه‌گیری آزمون استحکام کششی نمونه‌ها، در نظر گرفته شد که در حین این آزمون (آزمون استحکام کششی تک‌جهته)، سطح نمونه‌ها دمایی در حدود ۳۵ درجه سانتی‌گراد داشته باشند، به همین منظور نمونه‌ها پیش از انجام آزمون به مدت ۳ دقیقه در آب گرم با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند و سپس از آب خارج شدند و در دستگاه کشش قرار گرفتند و آزمون کشش بر روی آن‌ها انجام گرفت. دمای محیط آزمایش در حدود ۲۸ درجه سانتی‌گراد بود و دمای سطح نمونه‌ها نیز هنگام کشش با دماسنج لیزری اندازه‌گیری شد و سطح نمونه‌ها در زمان کشش دمایی نزدیک به ۳۳ درجه سانتی‌گراد داشتند که این دما به دمای مورد نظر

۲۵ درجه سانتی‌گراد بود و قبل از این‌که ماسک روی صورت بیمار قرار گیرد، دمای سطح آن توسط دماسنج لیزری خوانده شد. دمای سطح ماسک در حدود ۳۵ درجه سانتی‌گراد بود. با توجه به ضخامت ماسک، دمای سطحی و درونی ماسک با یکدیگر متفاوت است (دمای درونی بالاتر است) و هنگامی که دمای سطح در حدود ۳۵ درجه سانتی‌گراد است به علت بالاتر بودن دمای درونی، ماسک حالت انعطاف‌پذیری خود را دارد و فرایند کشش و قالب‌گیری ماسک روی صورت بیمار قابل انجام است. برای اندازه‌گیری استحکام کششی نمونه‌های پخت‌شده (با درصد‌های مختلف از BPO) و همچنین نمونه‌ای از ماسک پرتودرمانی شرکت ارفیت، نمونه‌هایی به طول ۵۰ میلی‌متر و عرض ۱۰ میلی‌متر و ضخامت حدودی ۱/۵ میلی‌متر فراهم شدند. نمونه‌های پخت‌شده برای این آزمایش به صورت فیلم بوده و نمونه انتخاب‌شده از ماسک پرتودرمانی ارفیت نیز به صورت فیلم تهیه شد به این صورت

(۳۵ درجه سانتی‌گراد) نزدیک بود.

آزمون استحکام کششی با شرایط گفته‌شده (گرم شدن نمونه به مدت ۳ دقیقه با آب ۶۰ درجه سانتی‌گراد) بر روی نمونه PCL خالص (بدون BPO و پخت‌نشده) نیز انجام گرفت ولی در هنگام قرارگیری به‌صورت عمودی در دستگاه، نمونه به علت نرم‌بودن و به‌واسطه وزن خود، خم شد و شکل اولیه خود را از دست داد و بلافاصله پس از شروع کشش توسط دستگاه، به علت نرم‌بودن بسیار و استحکام پایین، پاره شد و استحکام کششی آن توسط دستگاه قابل اندازه‌گیری نبود.

آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

اثر ایجاد اتصالات عرضی بر روی نقطه ذوب PCL در این آزمون مورد بررسی قرار می‌گیرد. هدف از انجام این آزمون، استفاده از نمودارهای DSC برای بررسی و مقایسه نقطه ذوب نمونه پلی‌کاپرولاکتون فاقد BPO با نمونه پخت‌شده حاوی ۲ درصد وزنی BPO است. در پژوهش حاضر، برای انجام این آزمون از دستگاه DSC ۲۱۴ Polyma ساخت شرکت آلمانی Netzsch استفاده شده است.

گرفت که نمونه PCL حاوی ۰/۵ درصد وزنی BPO، بعد از پخت‌شدن نیز دارای اتصالات عرضی کامل نشده است به این دلیل که درصد ژل آن نزدیک به صفر محاسبه شده است، نتیجه دیگری که می‌توان از داده‌های به‌دست‌آمده گرفت، نزدیکی درصد ژل نمونه PCL حاوی ۱ درصد وزنی از BPO و نمونه حاوی ۲ درصد وزنی از BPO با نمونه خارجی شرکت ارفیت است که هر سه این نمونه‌ها درصد ژل نزدیک به ۸۰ دارند که از این لحاظ شباهت زیادی به یکدیگر دارند.

تأثیر پخت نمونه‌ها بر حافظه‌شکلی

برای اطمینان از امکان استفاده بیش از یک مرتبه از نمونه‌های ساخته‌شده و بررسی انقباض نمونه‌ها پس از سرمایش، آزمون‌های حافظه‌شکلی بر نمونه‌های پخت‌شده و نمونه ماسک شرکت ارفیت انجام گرفت. نتایج این آزمون برای نمونه‌های مورد نظر در جدول ۲ آورده شده است.

در آزمون قبل (آزمون تعیین درصد ژل) مشاهده شد که با افزایش مقدار BPO، درصد ژل نمونه‌ها افزایش یافته است و همان‌طور که انتظار می‌رفت،

جدول ۱ درصد ژل نمونه‌ها براساس آزمایش انجام شده توسط دستگاه سوکسوله
Table 1 Gel content of the samples based on the tests performed with Soxhlet

Samples	Sample weight without filter paper (initial weight in grams)	Sample weight without filter paper after washing with solvent (secondary weight in grams)	Gel content
The PCL sample containing 0.5 wt. % of BPO	0.206	0.002	~ %1
The PCL sample containing 1 wt. % of BPO	0.222	0.179	%80.6
The PCL sample containing 2 wt. % of BPO	0.180	0.145	%80.5
The PCL sample containing 3 wt. % of BPO	0.215	0.184	%85.6
Sample of Orfit Company	0.235	0.183	%78.4

در این آزمون نیز با افزایش BPO و اتصالات عرضی در پلیمر (ایجاد بخش سخت در پلیمر)، درصد بازگشت شکلی افزایش یافته است. نمونه‌های پخت‌شده با ۲ و ۳ درصد وزنی از BPO دارای بازگشت شکلی بالایی هستند که از این جهت به نمونه ماسک ارفیت شباهت بالایی دارند. همچنین تمامی نمونه‌های پخت‌شده و نمونه ماسک ارفیت، دارای تثبیت شکلی نزدیک به ۱۰۰ درصد هستند که این برای ما مطلوب است زیرا هرگونه انحراف از این مقدار به این منظور است که

نتایج و بحث

اثر BPO بر مقدار درصد ژل

در جدول ۱، درصد ژل نمونه‌های پخت‌شده و نمونه‌ای از ماسک شرکت ارفیت با استفاده از نتایج به‌دست‌آمده از دستگاه سوکسوله و رابطه ۱ که در بخش قبل آورده شده، قابل مشاهده است.

با توجه به داده‌های به‌دست‌آمده می‌توان نتیجه

جدول ۱ درصد ژل نمونه‌ها براساس آزمایش انجام شده توسط دستگاه سوکسوله
Table 1 Gel content of the samples based on the tests performed with Soxhlet

Samples	Initial length (mm)	Shape fixity (Rf)	Shape recovery (Rr)
The PCL sample containing 0.5 wt. % of BPO	15	~ %100	%75
The PCL sample containing 1 wt. % of BPO	15	~ %100	%88
The PCL sample containing 2 wt. % of BPO	15	~ %100	%94
The PCL sample containing 3 wt. % of BPO	15	~ %100	About %100
Sample of Orfit Company	15	~ %100	%94

دلیل آن می‌تواند خطا در اندازه‌گیری یا تخریب جزئی زنجیره‌های پلیمری باشد، حالتی که ممکن است طبق شکل ۲ هنگام پخت PCL با BPO رخ دهد.

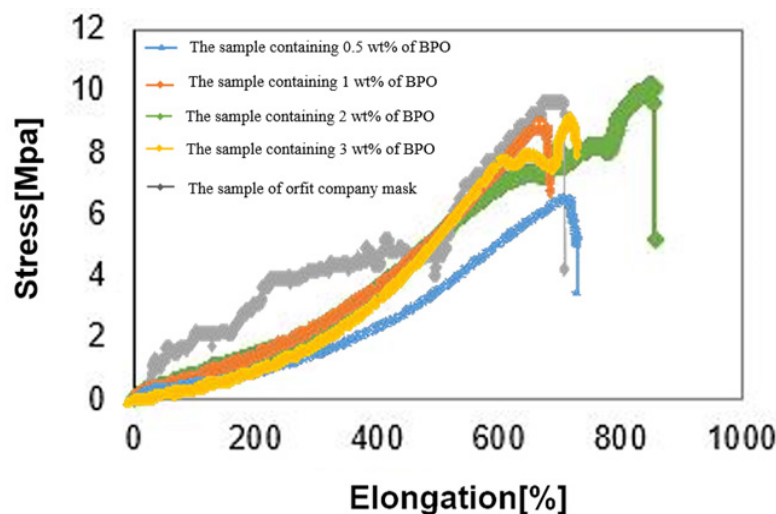
با توجه به نتایج درصد ژل در بخش قبل، نمونه حاوی ۰/۵ درصد وزنی از BPO، درصد ژل پایینی در حدود ۱ درصد داشت که با بررسی نتایج آزمون کششی تک‌جهته و افزایش میزان استحکام نمونه پخت‌شده حاوی ۰/۵ درصد وزنی BPO نسبت به PCL پخت‌نشده، احتمال می‌رود که PCL، شاخه‌ای یا به‌طور جزئی دارای اتصالات عرضی شده و در نتیجه باعث افزایش جرم مولکولی نمونه و افزایش استحکام کششی نمونه شده باشد که این موضوع باید توسط آزمون‌های دیگر مورد بررسی قرار گیرد.

همچنین با توجه به شکل ۷، استحکام کششی در نقطه شکست برای نمونه ماسک شرکت ارفیت و نمونه حاوی ۲ درصد وزنی از BPO، نزدیک به ۱۰ مگاپاسکال است که می‌توان نتیجه گرفت که نمونه PCL پخت‌شده با ۲ درصد وزنی از BPO با نمونه خارجی

نمونه بعد از سرمایش دچار انقباض می‌شود که اگر این حالت بر روی ماسکی که روی صورت بیمار قرار دارد ایجاد شود، باعث فشار بر پوست و آزار بیمار می‌شود. همان‌طور که در بخش آزمون حافظه‌شکلی بیان شد، طبق شکل ۶، پلیمرهای حافظه‌شکلی در حالت ۳ به ۴ که بار از روی آن‌ها برداشته می‌شود، می‌توانند مقدار کمی بازیابی شکلی داشته باشد که برای آزمون حاضر برای نمونه‌های PCL پخت‌شده با اتصالات عرضی بالا، این مقدار به‌علت وجود میزان بالای ریزبلورها در ساختارشان بسیار پایین بوده و شاخص تثبیت شکلی نزدیک به ۱۰۰ درصد اندازه‌گیری شده است.

نتایج آزمون استحکام کششی تک‌جهته

با توجه به نتایج به‌دست‌آمده (شکل ۷) مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار BPO از ۰/۵ تا ۲ درصد وزنی در نمونه‌های پخت‌شده، استحکام کششی در نقطه شکست افزایش می‌یابد و سپس با افزایش مقدار BPO از ۲ به ۳ درصد وزنی، استحکام کششی در نقطه شکست، مقداری کاهش پیدا می‌کند که



شکل ۷ نتایج آزمون استحکام کششی تک‌جهته برای نمونه‌های پخت‌شده PCL حاوی درصد‌های مختلف وزنی از BPO و نمونه ماسک شرکت ارفیت
Figure 7 Results of unidirectional tensile strength test for sample of Orfit company mask and cured PCL samples containing different weight percentages of BPO

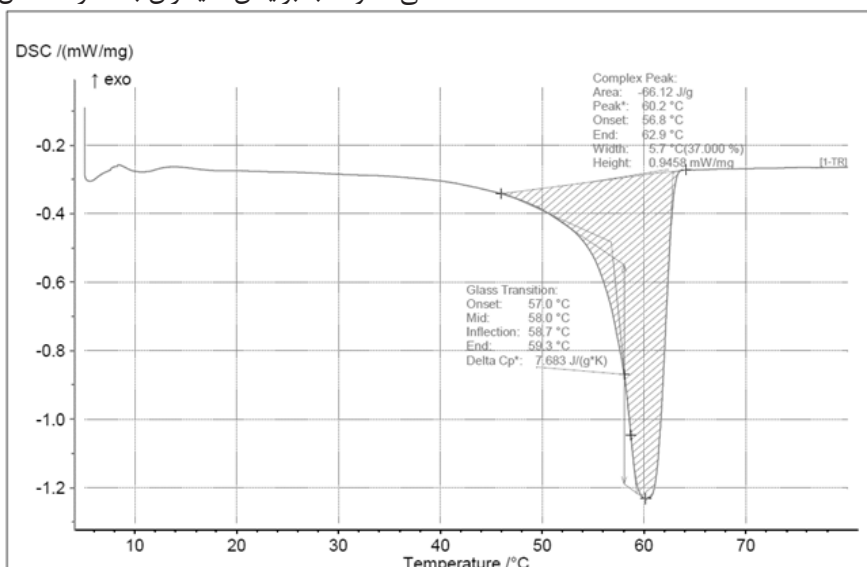
مورد نظر، از لحاظ استحکام شباهت بالایی دارد.

بررسی نقطه ذوب با استفاده از نمودارهای DSC

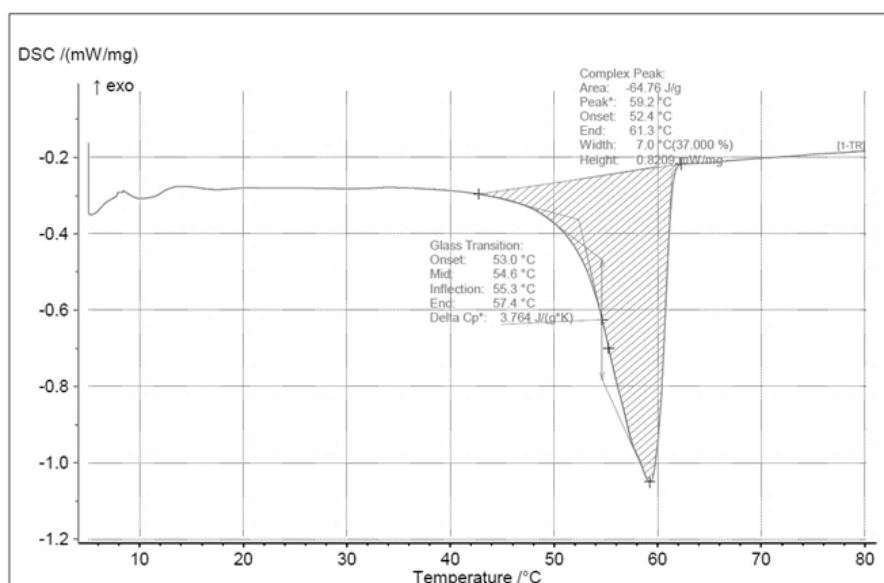
شکل‌های ۸ و ۹ به ترتیب نمودار DSC به‌دست‌آمده برای دو نمونه فاقد BPO و حاوی ۲ درصد وزنی از BPO را نشان می‌دهد. از این دو نمودار، نقطه ذوب برای نمونه پخت‌نشده و نمونه پخت‌شده حاوی ۲ درصد وزنی از BPO به‌دست می‌آید که این نتایج در جدول ۳ آورده شده است.

همان‌طور که از نمودارها و با توجه به آن از داده‌های جدول ۳ مشخص است، با افزایش BPO از ۰ به ۲ درصد وزنی، نقطه ذوب نزدیک به یک درجه سانتی‌گراد کاهش پیدا کرده است. با توجه به تحقیق

مشابهی که بر ایجاد اتصالات عرضی در PCL توسط Han و همکاران [۱۹] به کمک عامل اتصال عرضی تری‌الیل‌ایزوسیانات انجام شده است، با افزایش اتصالات عرضی در PCL، درصد بلورینگی و نقطه ذوب پلیمر کاهش پیدا می‌کند. این رخداد به دلیل آن است که نمونه‌های PCL در حضور اتصالات عرضی، تبلور مجدد یافته‌اند. در طول فرایند تبلور مجدد برای این پلیمر، اتصالات عرضی که بین زنجیره‌های پلیمری تشکیل می‌شوند، به‌عنوان مراکز نقص عمل کرده، سازماندهی مجدد و چین‌خوردگی زنجیره را در طول فرایند تبلور (Crystallization) مختل نموده و منجر به تشکیل بلورهای ناقص با اندازه کوچک‌تر می‌شوند. بنابراین، میزان بالاتر اتصال عرضی باعث



شکل ۸ نمودار آزمون DSC برای نمونه پلی‌کاپرولاکتون فاقد BPO
Figure 8 DSC test diagram for polycaprolactone sample without BPO



شکل ۹ نمودار آزمون DSC برای نمونه پلی‌کاپرولاکتون حاوی ۲ درصد وزنی از BPO
Figure 9 DSC test diagram for polycaprolactone sample containing 2 wt. % of BPO

جدول ۳ نتایج به‌دست‌آمده از نمودارهای DSC برای نمونه فاقد BPO و نمونه حاوی ۲ درصد وزنی از BPO
Table 3 Results from DSC diagrams for samples containing %0 and 2 wt. % of BPO

BPO (wt. %)	T _m (°C)
0	60.2
2	59.2

نتیجه‌گیری

PCL با درصدهای وزنی مختلف با BPO پخت شد تا در آن اتصالات عرضی ایجاد شود. با افزایش BPO، درصد ژل و بازگشت شکلی نمونه‌های پخت‌شده افزایش یافت. تمامی نمونه‌های پخت‌شده درصد بازگشت شکلی بالایی داشتند که بالاترین آن‌ها متعلق به نمونه‌های حاوی ۲ و ۳ درصد وزنی از BPO بود. با توجه به داده‌های به‌دست‌آمده از آزمون استحکام کششی تک‌جهته و حافظه‌شکلی نمونه‌های مختلف پخت‌شده، مشاهده می‌شود که نمونه PCL حاوی ۲ درصد وزنی BPO از لحاظ استحکام کششی و درصد بازگشت شکلی (نزدیک به ۹۴٪) به نمونه ماسک خارجی شرکت ارفیت شباهت بالایی دارد و می‌توان نتیجه گرفت که این آمیزه برای ساخت ماسک پرتودرمانی مناسب است.

کاهش درصد بلورینگی و دمای ذوب می‌شود. همچنین بر اساس تحقیق دیگری توسط Sedov و همکاران [۲۸] بر اثر استفاده از عامل اتصال عرضی BPO بر PCL، مشاهده شده است که با افزایش اتصالات عرضی در PCL، درصد بلورینگی و نقطه ذوب کاهش یافته است. پایین بودن نقطه ذوب پلیمر مورد استفاده برای ساخت ماسک پرتودرمانی، مزیت محسوب می‌شود؛ زیرا به انرژی کمتری برای گرمایش حمام آب در مرحله قالب‌گیری ماسک، نیاز است. پایین بودن دمای حمام آب مورد استفاده نیز باعث می‌شود که دمای ماسک پس از خروج از حمام و هنگام قالب‌گیری بر صورت بیمار کمتر باشد و پوست صورت بیمار را نسوزاند.

مراجع

- [1] Abu Bakar N.F., Othman S.A., Nor Azman N.F.A., and Jasrin N.S., Effect of Ionizing Radiation Towards Human Health: A Review, IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 268(1), 5-12, 2019.
- [2] Mai J., Erickson B., Rownd J., and Gillin M., Comparison of Four Different Dose Specification Methods for High-Dose-Rate Intracavitary Radiation for Treatment of Cervical Cancer, International Journal of Radiation Oncology - Biology - Physics, 51(4), 1131-1141, 2001.
- [3] Nieberding R. and Kapellen B.E., Thermoplastic Sheet, A Radiation Mask of Thermoplastic Sheet and Method for Providing Said Sheet and Said Mask, US Pat. 0,206,924 A1, 2014.
- [4] Zhang Z. and Guangdong C.N., Low Temperature Thermoplastic Material and Preparing Method Thereof, US Pat.8,859,691 B2, 2014.
- [5] Sisson A.L., Ekinci D., and Lendlein A., The Contemporary Role of Caprolactone Chemistry to Create Advanced Polymer Architectures, Polymer, 54(17), 4333-4350, 2013.
- [6] Jenkins M.J. and Harrison K.L., The Effect of Molecular Weight on The Crystallization Kinetics of Polycaprolactone, Polymer Advanced Technology, 17(6), 474-478, 2006.
- [7] Woodruff M.A. and Huttmacher D.W., The Return a Forgotten Polymer-Polycaprolactone in 21st Centry, Progress in Polymer Science, 35(10), 1217-1256, 2010.
- [8] Song Y., Liu L., Weng X., and Zhuo R., Acid-Initiated Polymerization of ϵ -Caprolactone Under Microwave Irradiation and its Application in The Preparation of Drug-Controlled Release System, Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 14(3), 241-253, 2002.
- [9] Ebersole G.C., Buettmann E.G., MacEwan M.R., Tang M.E., Frisella M.M., Brent Matthews B.D., and Deeken C.R., Development of Novel Electrospun Absorbable Polycaprolactone (PCL) Scaffolds for Hernia Repair Applications, Surgical Endoscopy, 26(10), 2717-2728, 2012.
- [10] Zhong Z.K. and Sun X.Z., Properties of Soy Protein Isolate/Polycaprolactone Blends Compatibilized by Methylene Diphenyl Diisocyanate, Polymer, 42, 6961-6969, 2001.
- [11] Kweon H.Y., Yoo M.K., Park I.K., Kim T.H., Lee H.C., Lee H.S., Oh J.S., Akaike T., and Cho C.S., A Novel Degradable Polycaprolactone Networks for Tissue Engineering, Biomaterials, 24(5), 801-808, 2003.
- [12] Ishaug-Riley S.L., Okun L.E., Prado G., Aplegate M.A., and Ratcliffe A., Human Articular Chondrocyte Adhesion and Proliferation on Synthetic Biodegradable Polymer Films, Biomaterials, 20, 2245-2256, 1999.
- [13] Karimi M., Heuchel M.T., Weigel T., Schossig M., Hofmann D., and Lendlein A., Formation and Size Distribution of Pores in Poly(ϵ -Caprolactone) Foams Prepared by Pressure Quenching Using Supercritical CO₂, The Journal of Supercritical Fluids, 61, 175-190, 2012.
- [14] Nair L.S. and Laurencin C.T., Biodegradable Polymers as Biomaterials, Progress in Polymer Science, 32(8-9), 762-798, 2007.
- [15] Ulery B.D., Nair L.S., and Laurencin C.T., Biomedical Applications of Biodegradable Polymers, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 49(12), 832-864, 2011.
- [16] Labet M. and Thielemans W., Synthesis of polycaprolactone: A Review, The Royal Society of Chemistry, Chemical Society Reviews, 38(12), 3484-3504, 2009.
- [17] Li H., Li W., Wu H., Jiang D., Yuan M., and Yuan M., Synthesis and Application of a Thermoplastic Plate of Poly(lactide- ϵ -caprolactone) for Radiation Therapy, Biomolecules, 10(1), 2020.
- [18] Rytlewski P., Stepczynska M., Moraczewski K., Malinowski R., Karasiewicz T., Sikorska W., and Zenkiewicz M., Flax Fibers Reinforced Polycaprolactone Modified by Triallyl Isocyanurate and Electron Radiation, Polymer Composites, 40(2), 481-488, 2017.
- [19] Han C., Ran X., Su X., Zhang K., Zhuang Y., and Dong L., Thermal and Mechanical Properties of Poly(ϵ -Caprolactone) Crosslinked with γ Radiation in the Presence of Triallyl Isocyanurate, Journal of Applied Polymer Science, 103(4), 2676-2681, 2006.
- [20] Narkis M. and Wallerstein R., Crosslinking of Polycaprolactone with Peroxides, Polymer Communications, 27, 314-317, 1986.
- [21] Przybysz M., Hejna A., Haponiuk J., and Formela K., Structural and Thermo-Mechanical Properties of Poly (ϵ -Caprolactone) Modified by Various Peroxide Initiators, Polymers, 11(7), 1101-1107, 2019.

- [22] Koryt'ar P., Parera J., Leonards P.E.G., Santos F.J., de Boer J., and Brinkman U.A.Th., Characterization of Polychlorinated n-Alkanes Using Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography-Electron-Capture Negative Ionisation Time-of-Flight Mass Spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1086(1-2), 71-82, 2005.
- [23] Tobushi H., Shimada D., Hayashi S., and Endo M., Shape Fixity and Shape Recovery of Polyurethane Shape-Memory Polymer Foams, *Journal of Materials Design and Applications*, 217, 135-145, 2003.
- [24] Hager M.D., Bode S., Weber C., and Schubert U.S., Shape Memory Polymers: Past, Present and Future Developments, *Progress in Polymer Science*, 49-50, 3-33, 2015.
- [25] Barot G., Rao I.J., and Rajagopal K.R., A Thermodynamic Framework for the Modeling of Crystallizable Shape Memory Polymers, *International Journal of Engineering Science*, 46(4), 325-51, 2008.
- [26] Khakzad Esfahlan F., Smart Polymers: Shape Memory and Electroactive Polymers. II, *Iran Polymer and Petrochemical Institute*, 2(4), 37-48, 2013.
- [27] Yousefi Sh. and Bagheri M., Fundamentals of Molecular Design and Preparation of Temperature-sensitive Shape Memory Polymers: A Review, *Polymerization*, 7(3), 86-97, 2017.
- [28] Sedov I., Magsumov T., Abdullin A., Yarko E., Mukhametzhanov T., Klimovitsky A., and Schick C., Influence of the Cross-Link Density on the Rate of Crystallization of Poly(ϵ -Caprolactone), *Polymers*, 10, 80-90, 2018.